



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014152968/04, 25.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.12.2014

(45) Опубликовано: 20.11.2015 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 3510413 A1, 05.05.1970. DE 3603138 A, 06.08.1987. SU 802909 A1, 07.02.1981. SU 1137434 A1, 30.01.1985.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
отдел интеллектуальной собственности, Маркс
Т.В.

(72) Автор(ы):

Лобанов Владимир Геннадьевич (RU),
Москалев Михаил Юрьевич (RU),
Кричунов Сергей Михайлович (RU),
Соловьев Максим Викторович (RU),
Маковская Ольга Юрьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет Имени первого
Президента России Б.Е. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОПЛЕНОК

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, а именно к способу извлечения серебра из пленок. Способ включает измельчение пленки, обработку измельченной пленки в деструктурирующем растворе, содержащем панкреатин, разделение пленки, раствора и серебросодержащего осадка. При этом деструктурирующий раствор содержит

дополнительно 0,1-1 г/л соли окси-этилового или окси-бутилового эфира дитиоугольной кислоты, продолжительность обработки пленки деструктурирующим раствором составляет 5-10 мин, а отделение серебросодержащего осадка от деструктурирующего раствора проводят флотацией. Изобретение позволяет повысить скорость и степень извлечения серебра из пленок. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 568 441** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

G03C 11/24 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014152968/04, 25.12.2014**

(24) Effective date for property rights:
25.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: **25.12.2014**

(45) Date of publication: **20.11.2015** Bull. № 32

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, otdel
intellektual'noj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Lobanov Vladimir Gennad'evich (RU),
Moskalev Mikhail Jur'evich (RU),
Krichunov Sergej Mikhajlovich (RU),
Solov'ev Maksim Viktorovich (RU),
Makovskaja Ol'ga Jur'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet Imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.E. El'tsina" (RU)**

(54) **EXTRACTION OF SILVER FROM SILVER-BEARING X-RAY-SENSITIVE FILMS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: claimed process comprises film grinding, processing of ground film in structure breaking solution containing pancreatin, separation of the film, solution and silver-bearing precipitate. Note here that said structure breaking solution contains extra 0.1-1 g/l of the salt of oxy-ethyl or oxy-butyl ether of

dithiocarbonic acid. Duration of the film processing in structure breaking solution makes 5-10 min while separation of silver-bearing precipitate from structure breaking solution is performed by flotation.

EFFECT: higher rate and degree of extraction.
1 tbl

Настоящее изобретение относится к области цветной металлургии и, в частности, к области регенерации серебра из отходов светочувствительных материалов.

Несмотря на повсеместный переход к цифровым технологиям, по-прежнему широко используется способ получения изображений, основанный на применении
5 серебросодержащих светочувствительных материалов, в частности в технической и медицинской рентгенографии. В этой связи актуально совершенствование методов утилизации использованных рентгеновских пленок, направленное, прежде всего, на повышение извлечения серебра.

Известно множество методов извлечения серебра из использованных рентгеновских
10 пленок, которые могут быть разделены на две группы.

Наиболее универсальным и распространенным является сжигание пленок и последующее извлечение серебра из золы пиро- и гидрометаллургическими способами /1. Металлургия золота и серебра. Л.С. Стрижко. Уч. пособие для вузов. - М.: МИСИС, 2001. - 336 с./ Значительные потери серебра с пылями и выброс токсичных газов
15 являются основными недостатками данного метода.

Другой подход к извлечению серебра из пленок основан на гидрометаллургических методах. Серебро смывают с пленки с использованием кислых или комплексообразующих реагентов. Из полученных растворов различными методами получают чистое серебро /2. US №3 510413; 3. US №3733256/. Отличительной
20 особенностью такого подхода является то, что эмульсионный слой остается на пленке.

Большее распространение получили гидрометаллургические способы, основанные на разрушении (деструкции) серебросодержащего эмульсионного слоя с использованием кислых или щелочных реагентов, нагрева растворов. Металлическое коллоидальное серебро переходит при этом в жидкую фазу. Серебросодержащий осадок отделяют от
25 пленки и от раствора, сушат и плавят /1/. Наиболее значимым недостатком гидрометаллургических методов являются потери неотмытого с пленки серебра и большая длительность процессов.

Известны способы разрушения эмульсионного слоя с помощью ферментов. При деструкции желатина, составляющего основу эмульсионного слоя, в водных или
30 слабощелочных растворах частицы металлического серебра или бромида серебра освобождаются и выпадают в осадок /1/.

Ферменты - это специфические белковые вещества, служащие биологическими катализаторами. Они способствуют расщеплению высокомолекулярных органических веществ, в т.ч. желатина. Как всякие катализаторы, ферменты снижают энергию
35 активации, необходимую для осуществления данной химической реакции, направляя ее обходным путем - через промежуточные реакции, требующие значительно меньшей энергии активации. Активность ферментов очень велика. Они способствуют превращениям большой массы вещества, которая во много раз превышает количество самого фермента.

Ближайшим по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению является способ извлечения серебра из пленок, выбранный в качестве прототипа и включающий измельчение пленки, обработку измельченной пленки в деструктирующем растворе, содержащем панкреатин в количестве 4 г/л, при температуре 30-50°C в течение 20 минут, разделение пленки, раствора и серебросодержащего осадка
45 /4. US №3510413/.

Недостатком прототипа являются ощутимые потери серебра с пленкой и с деструктирующим раствором, а также большая длительность отстаивания серебра в жидкой фазе, содержащей продукты деструкции желатина.

Задачей настоящего изобретения является устранение указанных недостатков, в частности увеличение степени извлечения серебра и сокращение продолжительности процесса. Технический результат заключается в интенсификации и увеличении полноты ферментативной деструкции эмульсионного серебросодержащего слоя введением

дополнительного реагента и флотационном извлечении серебросодержащего осадка. Указанная задача решается при использовании способа извлечения серебра из пленок, включающего обработку пленки в деструктирующем растворе, содержащем панкреатин, разделении пленки, раствора и серебросодержащего осадка, отличающегося тем, что деструктирующий раствор содержит дополнительно 0,1-1 г/л соли окси-этилового или

окси-бутилового эфиров дитиоугольной кислоты, продолжительность обработки пленки деструктирующим раствором составляет 5-10 минут, а отделение серебросодержащего осадка от деструктирующего раствора проводят флотацией. Известно, что форму нахождения серебра в эмульсионном слое описывают законами физической сорбции, при этом катионы серебра в пленке не имеют химической связи с молекулами желатина. Разрыв полимерных цепей желатина в процессе деструкции происходит по наиболее слабым в энергетическом отношении связям. В результате термической, химической и ферментативной деструкции микрочастицы элементного (или бромистого) серебра в той или иной степени освобождаются, а в местах разрыва полимолекул желатина образуются гидроксильные, альдегидные и карбоксильные

группы. Чем меньше фрагменты деструкции желатина, тем в большей степени освобождается серебро. Исследованиями установлено, что введение в раствор поверхностно-активных веществ способствует деструкции желатина и высвобождению частиц серебра. Механизм положительного влияния ПАВ может быть основан на особенностях взаимодействия ферментов с желатином и требует дополнительного изучения. Вместе с тем установлено, что некоторые ПАВ помимо усиления деструкции могут взаимодействовать с

поверхностью частиц серебра и придавать последним свойства гидрофобности, при этом наблюдается нейтрализация физической связи серебра с желатиновой матрицей. Опробованы различные ПАВ, но лучшие результаты были получены при использовании калиевых и натриевых солей окси-бутилового эфира дитиоугольной кислоты. При любом способе деструкции эмульсионного слоя образуется трехкомпонентная система: основа пленки - водный раствор - коллоидное серебро. Триацетатную основу измельченной пленки отделяют на сетке. Из полученной суспензии коллоид серебра отстаивают, осадок фильтруют. Поскольку жидкая фаза содержит продукты деструкции желатина, отстаивание серебра и фильтрование осадка протекает очень медленно, даже при нагревании. На практике не удается обеспечить полное отстаивание, и часть серебра теряется с жидкой фазой. В предлагаемом способе гидрофобный характер поверхности частиц серебра позволяет для отделения серебра от основной массы деструктирующего раствора использовать флотацию. Опыты показали, что флотационное выделение серебра протекает значительно быстрее, чем отстаивание, и обеспечивает меньшие потери драгоценного металла с отработанными растворами.

Примером реализации предлагаемого способа могут быть результаты следующих опытов. Куски однородной по содержанию серебра рентгеновской пленки размером 1 дм² обрабатывали деструктирующим раствором, содержащим 4 г/л панкреатина и калиевую соль окси-бутилового эфира дитиоугольной кислоты (бутиловый ксантогенат калия). После видимого снятия эмульсии куски пленки извлекали из раствора и анализировали с целью определения остаточного содержания серебра. Серебросодержащий шлам от жидкой фазы выделяли флотацией, концентрат

фильтровали. В жидкой фазе также определяли содержание коллоидного серебра. С учетом полученных результатов и начального содержания серебра в образцах оценивали суммарные потери серебра с пленкой и раствором. Для сравнения проведен опыт по способу прототипа, в котором ксантогенат не применяли, а серебросодержащий шлам от жидкой фазы выделяли отстаиванием и фильтрованием. В опытах фиксировали продолжительность флотации и фильтрования для предлагаемого способа и суммарную продолжительность отстаивания и фильтрования для способа прототипа. Результаты опытов приведены в таблице.

Таблица 1. Результаты извлечения серебра из рентгеновской пленки

№ опыта	Содержание ксантогената в растворе, г/л	Продолжительность обработки пленки, мин	Продолжительность флотационного отделения серебросодержащего осадка, мин	Суммарные потери серебра с пленкой и растворами, %
	0,05	3	15	2,6
	0,1	5	10	1,1
	0,5	7	8	0,8
	0,8	9	7,5	0,7
	1,0	10	7	0,75
	2,0	15	7	0,7
	Прототип, без ксантогената	20	240	5,7

Проведена аналогичная серия опытов, в которых использовали этиловый ксантогенат. Поскольку результаты близкие, а закономерности аналогичные, данные этих опытов не приводим.

Сопоставительный анализ известных технических решений, в т.ч. способа, выбранного в качестве прототипа, и предлагаемого изобретения позволяет сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение усматриваемого технического результата. Реализация предложенного технического решения за счет введения в деструктирующий раствор солей окси-эфиров дитиоугольной кислоты в рекомендованных значениях концентрации, а также флотационное выделение серебросодержащего осадка дает возможность повысить скорость извлечения серебра и сократить потери серебра с отходами переработки на 3,5-4%.

Формула изобретения

Способ извлечения серебра из пленок, включающий измельчение пленки, обработку измельченной пленки в деструктирующем растворе, содержащем панкреатин, разделение пленки, раствора и серебросодержащего осадка, отличающийся тем, что деструктирующий раствор содержит дополнительно 0,1-1 г/л соли окси-этилового или окси-бутилового эфиров дитиоугольной кислоты, продолжительность обработки пленки деструктирующим раствором составляет 5-10 мин, а отделение серебросодержащего осадка от деструктирующего раствора проводят флотацией.